

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00 / 274



EJU

EPO - Munich
24

23. Feb. 2000

REC'D 15 MAR 2000

WIPO PCT

Bescheinigung

Die Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff- und Systemtechnik in Troisdorf/Deutschland
hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Gaserzeugende Stoffe“

am 19. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen
Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 06 D 5/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 14. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Holß

Aktenzeichen: 199 07 241.8

Gaserzeugende Stoffe

Die Erfindung betrifft gaserzeugende Stoffe, insbesondere für Gasgeneratoren in
5 Gurtstraffern und aufblasbaren Aufprallkissen (Airbags) zum Schutz von Kraft-
fahrzeug-Insassen vor Verletzungen.

Bei den derzeit verwendeten Gasgeneratoren für aufblasbare Aufprallkissen wird
als brennbares gasentwickelndes Material ein Gassatz in Tabletten-, Scheiben-
10 form oder als Granulat bzw. z. B. in Nudelform verwendet. Beim Abbrand erzeugt
dieser Gassatz das Nutz- oder Druckgas zum Aufblasen des Aufprallkissens. Der
Nachteil bei der Verbrennung fester gasentwickelnder Materialien besteht in dem
recht hohen bei der Verbrennung entstehenden Schlackenanteil, der mehr als
50 % der eingesetzten Gassatzmasse ausmachen kann. Aufgrund der Schlacke-
15 und Staubbildung bei der Verbrennung sind aufwendige Filterstufen im Gasgene-
rator erforderlich, um Schlacke- und Staubpartikel zurückzuhalten. Andernfalls
würde beim Austritt dieser Partikel das Aufprallkissen beschädigt und die Insas-
sen können in Gefahr gebracht werden.

20 Als Alternative zu diesen Gassätzen existieren Generatoren mit komprimierten
Gasen oder Luft. Zur Bildung eines ausreichenden Gasvolumens sind sehr hohe
Ladedrücke erforderlich, da beim Abströmen der Gase eine Abkühlung stattfindet
und kein Volumengewinn durch exotherme Reaktionen wie bei Feststoffmischun-
gen erzielt wird. Zur Kompensation der Abkühlung wird häufig ein Festbrenn-
25 treibstoff verwendet, der durch die Wärmetönung bei seinem Abbrand und die
zusätzliche Gasentwicklung erst die Funktion dieses Gasgenerators sicherstellt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gasentwickelndes Material für ei-
nen Gasgenerator, insbesondere für einen Gurtstraffer oder für ein aufblasbares
30 Aufprallkissen zum Schutz eines Kraftfahrzeug-Insassen vor Verletzungen bereit-
zustellen, bei dem Schlackerückhalteeinrichtungen nicht erforderlich sind.

- 2 -

Die Lösung der vorgenannten Aufgabe besteht in einem Gemisch aus Lachgas als Oxidationsmittel und einem oder mehreren Brennstoffen, die unter den üblichen Bedingungen (Zimmertemperatur und Normaldruck) fest sind. Als gasentwickelndes Material wird Lachgas (N_2O) als Oxidationsmittel in Verbindung mit
5 festen Brennstoffen bzw. Gemischen eingesetzt, die sich nach Anzündung kontrolliert im Verbrennungsraum zu schlackefreien oder weitgehend schlackefreien gasförmigen Reaktionsprodukten umsetzen. Das unter Druck stehende Lachgas wird zusammen mit den festen Brennstoffen durch eine Anzündvorrichtung mit einer Anzündladung gezündet. Als Anzündladung kann beispielsweise ein ex-
10 plodierender Draht oder eine Zündbrücke ggf. unter Verstärkung mit einer Boosterladung zu einer partikelreichen, heißen Flamme verwendet werden.

Die Anzündschwaden und heißen Verbrennungsgase entzünden das Gas-/Feststoffgemisch. Dieses verbrennt im Verbrennungsraum, ohne daß feste Partikel zurückbleiben. Auf Filterstufen, die mindestens einer Austrittsöffnung der
15 Gasgenerator-Gehäusewand vorgelagert sind, kann bei Verwendung des erfindungsmäßigen Gas-/Feststoffgemisches daher verzichtet werden. Sofern Filterstufen vorgesehen sind, dienen diese ausschließlich Kühlzwecken. Die Kühlung kann aber auch auf andere Weise erfolgen, indem etwa dem Verbrennungsraum
20 ein Verteilerraum des Gehäuses nachgeschaltet ist, von dem aus die Verbrennungsgase über mindestens eine Austrittsöffnung nach außen gelangen.

Erfindungsgemäß werden Gase oder Gasgemische mit niedrigem Ladedruck vorgeschlagen, die beim Abbrand infolge Exothermie eine Volumenvervielfachung
25 ergeben und keinerlei Filter benötigen. Das erfindungsgemäß einsetzbare Gas oder Gasgemisch besteht aus dem Oxidationsmittel. Zur Vermeidung von hohen Ladedrücken wird auf Sauerstoff oder Luft als Oxidationsmittel verzichtet. In Distickstoffmonoxid (Lachgas) liegt ein Gas vor, das sich leicht verflüssigen läßt (kritischer Druck: 72,7 bar, kritische Temperatur: 36,4 °C). Die Oxidationskapazität
30 ist doppelt so hoch wie die von Luft und im Gegensatz zu reinem Sauerstoff

oder Luft verhält sich Lachgas bis mindestens 200 °C als Inertgas, wodurch stille Oxidationsprozesse auch bei Hochtemperaturlagerung verhindert werden. Im Gemisch mit Lachgas oder als alleiniges gasförmiges Oxidationsmittel kann auch Stickstoffmonoxid (NO/N₂O, kritischer Druck 64 bar, kritische Temperatur - 93 °C) eingesetzt werden. Zur Steuerung der Reaktivität der Gase können Inertgase (Kohlensäure, Luft, Helium, Neon, Argon) zugegeben werden. Die Verwendung von Stickstoffmonoxid hat den Vorteil, daß kondensierte Anteile, die während der Abbrandreaktion erst verdampfen müssen, nicht gebildet werden. Zusätze von geruchsintensiven Gasen wie z. B. Merkaptanen in geringen Mengen können eine schnelle Detektierung von Undichtigkeiten möglich machen. Die Zugabe von z. B. Vanillin verbessert die Geruchseigenschaften der Abbrandschwaden im Anwendungsfall.

Erfindungsgemäß werden als Brennstoffe Polymere aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe eingesetzt, wie Ethylen, Propylen, Isopren, Styrol sowie solche, die auch Sauerstoff enthalten können und sich ableiten von z. B. Carbonsäuren wie Polyvinylacetate, Polymethacrylate, Polyterephthalate und andere Polyester, Polyether, Polycarbonate, aber auch Polyoximethylene, Oligo- und Polysaccharide wie Zucker, Cellulose, Stärke, Polyvinylacetale oder Polyvinylalkohole. Daneben sind jedoch auch weitere Polymere anderer Zusammensetzung einsetzbar, soweit die Reaktionsprodukte keine gefährlichen Bestandteile in unzulässiger Menge wie z. B. von HCl, HCN, HF oder Phosgen enthalten. Als zusätzliche reaktive Bestandteile der Brennstoffe können auch Explosivstoffe eingesetzt werden. Beispiele sind Nitroguanidin (NiGu), Derivate des Tetrazols wie 5-Aminotetrazol, 5-Aminotetrazolnitrat, Bistetrazolamin oder Bitetrazol, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidinazotetrazolat, Nitrotriazolon, Dicandiamidinnitrat, Hexogen, Oktogen. Als weitere Brennstoffe können beispielhaft eingesetzt werden Harnstoff, organische Säuren (z. B. Fumarsäure, Ascorbinsäure, Oxalsäure), Kork, Holz, Metalle (z. B. Aluminium, Titan) und Nichtmetalle (z. B. Bor, Silizium), Nitride,

- 4 -

Azide oder anorganisches Benzol (B_3N_3). Die Brennstoffe können in Form von Pulver, Granulat, Preßkörpern wie z. B. Tabletten oder bei Polymeren z. B. auch als Faserabschnitte oder Faserknäuel, Matten, Geweben, porösen Schäumen z. B. aus Polyurethanen Anwendung finden. Zur Steuerung des Abbrandes können die Ausführungsformen oberflächenbehandelt mit Flüssigkeiten oder pasteu-
5 sen Stoffen getränkt bzw. versetzt sein (Inhibitoren).

Als weitere Zuschläge können Katalysatoren, beispielsweise Ferrocen und Derivate, Eisen- oder Kupferacetylacetonate und/oder Oxidationsmittel wie beispielsweise Nitrate der Alkali- und Erdalkalielemente, Perchlorate der Alkali- und Erdalkalielemente, Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat, Zinkperoxid, Perborate, Peroxodisulfate, Permanganate, Zinndioxid, Mangandioxid, Oxidationsmittel abgeleitet von den Nitraminen und Mischungen dieser Komponenten und/oder Porositätserzeuger, wie beispielsweise Ammoniumhydrogencarbonat, Acetondi-
10 carbonsäure, Azoisobutyronitril und/oder Hohlkugeln aus Kunststoff verwendet werden

Das Gewichtsverhältnis der Brennstoffe zu Distickstoffmonoxid wird vorzugsweise derart eingestellt, daß nach der Reaktion ein nicht brennbares Gasmisch-
20 entsteht. Dementsprechend sollte das Gewichtsverhältnis der Brennstoffe zu Distickstoffmonoxid den stöchiometrischen Verhältnissen einer (möglichst) vollständigen Verbrennung angepaßt sein. Vorteilhafterweise wird daher Distickstoffmonoxid in einem geringen Überschuß, bezogen auf den Brennstoff, eingesetzt. Die Reaktionsprodukte bestehen dann im wesentlichen aus gasförmigen
25 Stoffen (CO_2 , H_2O und N_2). Die erfindungsgemäß beschriebenen Gas-/ Feststoffsysteme ergeben in ihrer Auswahl rückstandsfreie, fast CO - und NO_x -freie Reaktionsprodukte, wobei die Abbrandeigenschaft über Art, Mengenverhältnis, Geometrie und Konfiguration des Brennstoffs steuerbar ist.

Im folgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher beschrieben, ohne sie jedoch einzuschränken:

Beispiele

- 5 Alle Versuche werden in einem geschlossenen Druckbehälter mit einem Volumen von ca. 120 ml durchgeführt. Die Anzündung erfolgt elektrisch mit 150 mg einer Bor/Kaliumnitrat Mischung als Booster. Das Lachgas wird durch einen Kompressor in den Behälter gefüllt. Durch Wiegen des Behälters vor und nach der Füllung kann die Einwaage an Lachgas bestimmt werden. Der Innendruck im Behälter beträgt nach der Füllung ca. 4 MPa. Der ausgewählte Feststoff wird vor der Lachgasbefüllung in den Behälter eingewogen. Die Druckmessung erfolgt in dem Behälter durch piezoelektrische Druckelemente. Gemessen werden Maximaldruck (p_{\max}), Druckanstiegszeit (Δt) und Zeit bis Maximaldruck ($t_{p\max}$) erreicht wird. In Beispiel 1 ist das Verhalten des Lachgases ohne zusätzlichen Brennstoff
- 10 gezeigt (s. Tab.1). Durch die Anzündung findet eine Erwärmung und Druckerhöhung im Behälter statt, die sich aber signifikant von dem Abbrandverhalten in Anwesenheit von Feststoffen, wie die Beispiele 2 - 4 zeigen, unterscheidet. In den Beispielen 2 - 4 wird das Abbrandverhalten unterschiedlicher Materialien wie Polystyrol, Nitroguanidin und Stärke gezeigt. In Tabelle 1 ist eine Ergebniszusammenstellung dargestellt.
- 15
- 20

Tabelle 1: Ergebniszusammenstellung der Beispiele 1 - 4

Beispiel	Feststoff	Einwaage Feststoff [g]	Einwaage Lachgas [g]	p_{\max} [Mpa]	Δt [ms]	$t_{p\max}$ [Mpa]
1	-	-	11	42	11,2	15,4
2	Polystyrol	1,1	11	62	2,2	7,1
3	Nitroguanidin	1,1	11	69	1,1	4,4
4	Stärke (Mehl)	1,1	11	64	4,2	11,5

- 6 -

In den Beispielen 5 - 9 ist der Einfluß unterschiedlicher Konfektionierungen und Geometrien des Feststoffes auf die Abbrandcharakteristika in dem Druckbehälter dargestellt. Es finden 2 Feststoffe Verwendung, zum einen Stärke in verschiedenen Modifikationen, hier charakterisiert durch den Teilchendurchmesser, und zum anderen Nitroguanidin als loses Pulver mit einer Korngröße von ca. 50 µm und als Tablette mit einem Durchmesser von 7 mm und einer Höhe von ca. 2,3 mm. Eine Ergebniszusammenstellung findet sich in Tabelle 2.

10 Tabelle 2: Ergebniszusammenstellung der Beispiele 5 - 9

Beispiel	Feststoff	Geometrie	p_{\max} [Mpa]	Δt [ms]	$t_{p\max}$ [Mpa]
5	Stärke	Kugel D: 1 - 2 µm	63,7	4,2	11,6
6	Stärke	Kugel D: ca. 250 µm	66,4	7,01	21,9
7	Stärke	Kugel D: ca. 1 mm	61,7	9,4	29,9
8	Nitroguanidin	Pulver Korngröße ca. 50 µm	68,6	1,1	4,4
9	Nitroguanidin	Tablette D 7 mm, H 2,3 mm	60,1	10,7	38,5

Durch thermodynamische Rechnungen erhält man sehr gute Einschätzungen über Gaszusammensetzung und Verbrennungstemperaturen. In den Beispielen 10 - 12 ist für Polystyrol, Nitroguanidin und Stärke eine thermodynamische Berechnung mit dem ICT-Code durchgeführt. Zugrunde lag immer eine Feststoff-Lachgas-Mischung von 9 zu 91 Gew.%. Eine Ergebniszusammenstellung findet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Ergebniszusammenstellung der Beispiele 10 - 12

Beispiel	Verbrennungs- temperatur [K]	N ₂ [Vol. %]	CO ₂ [Vol. %]	H ₂ O [Vol. %]	O ₂ [Vol. %]	CO [Vol. %]	NO _x [Vol. %]
10	4075	63,1	21,2	10,4	5,2	< 0,001	0,06
11	2710	64,9	2,4	5,0	27,5	< 0,001	0,14
12	3181	61,2	9,8	8,2	20,6	< 0,001	0,11

Patentansprüche

1. Gaserzeugender Stoff, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Gemisch aus Lachgas und einem oder mehreren Brennstoffen, die bei Zimmertemperatur und Normaldruck fest sind, besteht.
2. Gaserzeugender Stoff, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Gemisch aus Stickstoffmonoxid und einem oder mehreren Brennstoffen, die bei Zimmertemperatur und Normaldruck fest sind, besteht.
3. Gaserzeugender Stoff, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Gemisch aus Lachgas mit Stickstoffmonoxid und einem oder mehreren Brennstoffen, die bei Zimmertemperatur und Normaldruck fest sind, besteht.
4. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er zur Steuerung der Reaktivität der Gase zusätzlich Inertgase, vorzugsweise Kohlensäure, Luft, Helium, Neon und/oder Argon enthält.
5. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er Zusätze von geruchsintensiven Gasen wie z. B. Merkaptanen in geringen Mengen zur Detektierung von Undichtigkeiten enthält.
6. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er Zusätze zur Verbesserung der Geruchseigenschaften der Abbrandschwaden im Anwendungsfall enthält.
7. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er Vanillin enthält.
8. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er als Brennstoffe Polymere aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Propylen, Isopren, Styrol enthält.
9. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er sauerstoffenthaltende Brennstoffe enthält,

die sich beispielsweise von Carbonsäuren wie Polyvinylacetaten, Polymethacrylaten, Polyterephthalaten und/oder anderen Polyestern, Polyethern, Polycarbonaten, Polyoximethylenen, Oligo- und Polysacchariden wie Zucker, Cellulose, Stärke, Polyvinylacetalen oder Polyvinylalkoholen ableiten.

10. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er als zusätzliche reaktive Bestandteile der Brennstoffe können auch Explosivstoffe enthält.
11. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er als reaktive Bestandteile ein oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe Nitroguanidin (NiGu), Derivate des Tetrazols wie 5-Aminotetrazol, 5-Aminotetrazolnitrat, Bistetrazolamin oder Bitetrazol, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidinazotetrazolat, Nitrotriazolon, Dicandiamidinnitrat, Hexogen, Oktogen enthält.
12. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er als Brennstoff Harnstoff, organische Säuren (z. B. Fumarsäure, Ascorbinsäure, Oxalsäure), Kork, Holz, Metalle (z. B. Aluminium, Titan) und/oder Nichtmetalle (z. B. Bor, Silizium), Nitride, Azide und/oder anorganisches Benzol (B_3N_3) enthält.
13. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffe in Form von Pulver, Granulat, Preßkörpern wie z. B. Tabletten oder bei Polymeren z. B. auch als Faserabschnitte oder Faserknäuel, Matten, Geweben, porösen Schäumen z. B. aus Polyurethanen eingesetzt werden.
14. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Steuerung des Abbrandes die Ausführungsformen oberflächenbehandelt, beispielsweise mit Flüssigkeiten oder pasteusen Stoffen getränkt bzw. versetzt sind.
15. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß er als weitere Zuschläge Katalysatoren, bei-

- 10 -

spielsweise Ferrocen und Derivate, Eisen- oder Kupferacetylacetonate enthält.

- 5
16. Gaserzeugender Stoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß er als Zuschläge ein oder mehrere Oxidationsmittel wie Nitrate der Alkali- und Erdalkalielemente, Perchlorate der Alkali- und Erdalkalielemente, Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat, Zinkperoxid, Perborate, Peroxodisulfate, Permanganate, Zinndioxid, Mangandioxid, Oxidationsmittel abgeleitet von den Nitraminen und Mischungen dieser Komponenten, Porositätserzeuger, beispielsweise Ammoniumhydrogencarbonat, Acetondicarbonsäure, Azoisobutyronitril und/oder Hohlkugeln aus Kunststoff enthält.
- 10

- 11 -

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen gaserzeugenden Stoff, der aus einem Gemisch aus Lachgas und/oder Stickstoffmonoxid und einem oder mehreren
5 Brennstoffen, die bei Zimmertemperatur und Normaldruck fest sind, besteht.